

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-180813

⑮ Int.Cl.⁴

A 61 K 7/06
7/11

識別記号

庁内整理番号

7430-4C
7430-4C

⑯ 公開 平成1年(1989)7月18日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑰ 発明の名称 毛髪化粧料

⑱ 特 願 昭63-4351

⑲ 出 願 昭63(1988)1月12日

⑳ 発 明 者 植 村 雅 明 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

㉑ 発 明 者 千 葉 恒 久 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

㉒ 発 明 者 難 波 富 幸 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

㉓ 出 願 人 株 式 会 社 資 生 堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明 細 書

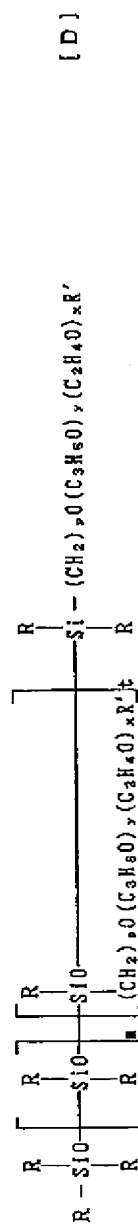
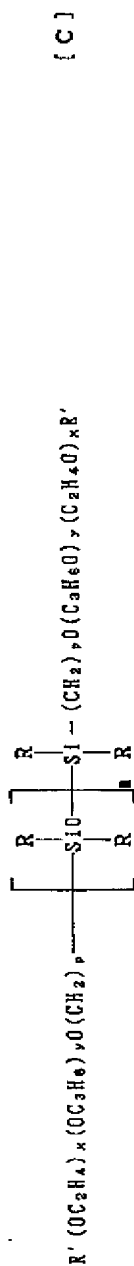
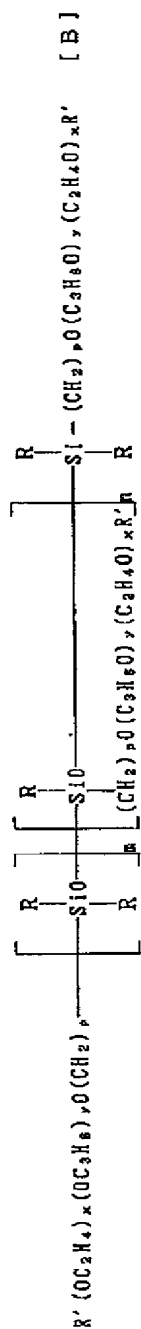
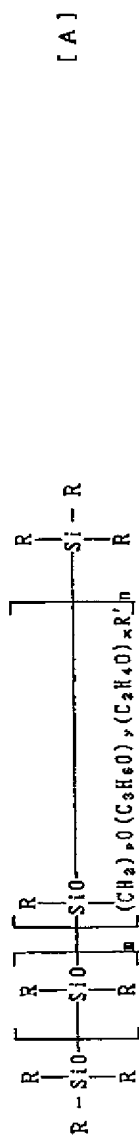
1. 発明の名称

毛髪化粧料

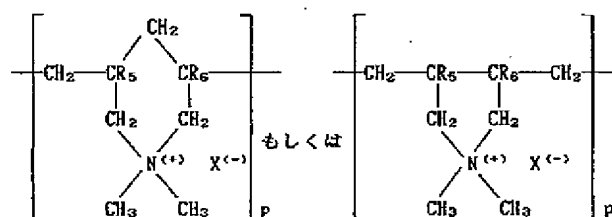
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式[A]、[B]、[C]、[D]で示されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン
の1種又は2種以上と、カチオン性高分子の1種
又は2種以上とを配合することを特徴とする毛髪
化粧料。

(以下余白)



(式中、Rは炭素数1乃至3のアルキル基、又はフェニル基、R'は水素、又は炭素数1乃至6のアルキル基、pは1乃至5の整数、mは0乃至100の整数、nおよびxは1乃至100の整数、tおよびyは0乃至50の整数であり、m、n、xおよびyは平均数であり、分子中にポリオキシアルキレン基を40～90重量%含有し、且つ25μで10～3000センチメートルの粘度を有するように選ばれる。)

(2) カチオン性高分子が
一般式 (E)

(式中、 R_5 及び R_6 は水素原子またはメチル基を、 X はハロゲン原子を表し、 P は150ないし6,200の整数である。)

で表されるポリ(ジメチルジアリルアンモニウムハライド)型カチオン性ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。

(以下余白)

3

ドとアクリルアミドの共重合体型カチオン性ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。

(4) カチオン性高分子が、第4級窒素含有セルロースエーテルである特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。

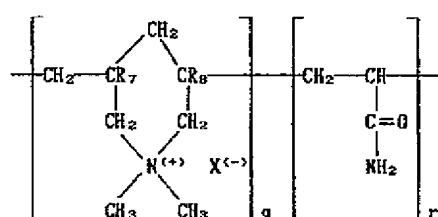
(5) カチオン性高分子が、ポリエチレングリコール、エピクロルヒドリン、プロピレンアミン及び牛脂脂肪酸より得られるタロイルアミンの縮合生成物、又はポリエチレングリコール、エピクロルヒドリン、プロピレンアミンおよびヤシ油脂脂肪酸より得られるココイルアミンの縮合生成物である特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。

(6) カチオン性高分子がビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタアクリレート共重合体カチオン化物である特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。

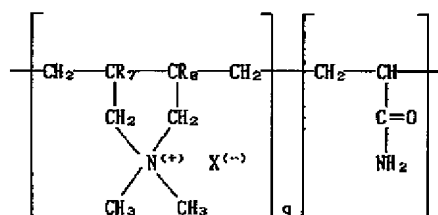
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は毛髪に対し、優れた光沢を与え、なめ

(3) カチオン性高分子が
一般式 (F)

もしくは



(式中、 R_7 及び R_8 は水素原子または、メチル基を、 X はハロゲン原子を表し、 $q+r$ は150ないし9,000の整数である。)

で表されるジメチルジアリルアンモニウムハライド

4

らかな感触を付与しながら、かつ良好なセット保持力を有する毛髪化粧料に関するものである。

[従来の技術]

従来、毛髪化粧料には毛髪に光沢やなめらかさを与える目的でシリコン油、エステル油、炭化水素油などの油分を、可溶化、乳化、溶解して用いられている。特にシリコン油は、表面張力が低く毛髪へのなじみに優れ、良い光沢が得られる為、近年多用されている。

また、毛髪セットの目的で高分子化合物；ポリビニルピロリドン系ポリマー、酸性アクリル系ポリマーあるいはエチレンと無水マレイン酸との共重合体ポリマー等が配合されている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、シリコン油に代表される油分では、油分のもつ限界があり多量に用いたり、消費者が長いあいだ使用したりすると、頭髪のきしみ感が増したり脂ぎるといった欠点があった。更に、髪の毛や手から洗い落とす際にも水洗いで簡単におとせるものではなかった。又なめらかさを

付与する目的でカチオン界面活性剤も多用されているが、望ましい光沢を与えるものではなく、多量に配合すると安全性上も好ましくないという欠点があった。

一方、毛髪セットの目的で配合される上述の高分子化合物も毛髪の固定すなわちセット力に優れたものの、光沢、なめらかさを満足するものではなかった。

従って、本発明の目的は、上記のような欠点を解消し、毛髪に優れた光沢を与え、なめらかな感触を付与し、頭髪の脂じみやきしみがなく、更に髪や手からの水洗いが簡単でかつ適度なセット力を有する毛髪化粧料を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとカチオン性高分子とを組み合わせる用いたならば、上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、一般式[A]、[B]、[C]、[D]で示されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンの1種又は2種以上と、カチオン性高分子1種又は2種以上とを配合することを特徴とする毛髪化粧料である。

(以下余白)

[illegible]
$$\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ (\text{OC}_2\text{H}_4)_x(\text{OC}_3\text{H}_6)_y\text{O}(\text{CH}_2)_z \\ | \\ \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_a - \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_b - \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n \\ | \\ (\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q\text{R}' \\ | \\ \text{R}-(\text{CH}_2)_r\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_t\text{R}' \\ | \\ \text{B} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R}'-(\text{OC}_2\text{H}_4)_x(\text{OC}_3\text{H}_6)_y\text{O}(\text{CH}_3)_z \\ | \\ \left[\begin{array}{ccc} & \text{R} & \\ \text{R} & | & \text{Si}-\text{O} \\ & | & | \\ & \text{R} & \end{array} \right]_n-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{R}' \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{SiO}-\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{SiO}-\left(\text{CH}_2 \right)_x \text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_y \left(\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_z \text{R}' \end{array} \right] \right] \right] \right] \right] \right] \\ | \\ \text{R} \end{array} \right] \end{array} \quad \text{[D]} \end{array}$$

(式中、R、R'は炭素数1乃至3のアシル基、又はフェニル基、R''は水素、又は炭素数1乃至3のアシル基、pは1乃至5の整数、mは0乃至100の整数、n、xおよびyは1乃至100の整数、tおよびzは0乃至50の整数であり、m、n、xおよびyは平均数であり、分子中にポリオキシアシル基を含有し、且つ25℃で10〜3000センチメートルの粘度を有するようになされる。)

以下、本発明の構成について、更に詳細に説明する。

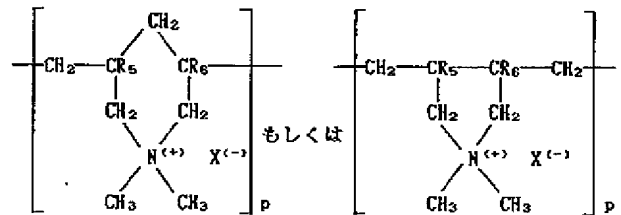
本発明において用いられるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、上記の一般式[A]、[B]、[C]、[D]で示されるもので、ポリオキシアルキレン基を該重合体全重量に対して40～90重量%、好ましくは、50～80重量%含有し、且つ25℃において10～3000センチストークスの粘度を有するものである。

即ち、該重合体全重量に対するポリオキシアルキレン基の量が40重量%未満の場合には、カチオン性高分子との相溶性が悪くなりその為、乾燥後のツヤが劣化し又、髪や手についた時の水洗いも悪くなる。一方、90重量%を超えると、なめらかさや、毛髪のセット性を落とす方向に作用するため好ましくない。又、粘度については、10センチストークスより低い場合は、きしみ感が増し更にツヤの持続性が劣り、3000センチストークスを超えると、べたつきが好ましくない。

ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキ

サンの配合量は、毛髪化粧品全量中の0.1～20重量%であり好ましくは、0.5～10重量%である。0.1重量%未満では、ツヤの持続性やなめらかさが劣り、20重量%を超えると、なめらかさや、毛髪のセット等の仕上りが劣り好ましくない。

本発明で用いられるカチオン性高分子は、製品中で可溶または、分散性の重合体であり、例えば一般式(E)

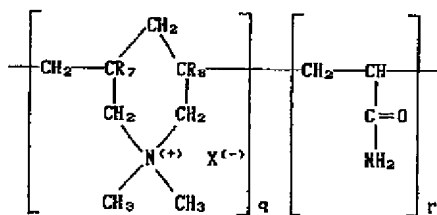


(式中、R₅及びR₆は水素原子またはメチル基をXはハロゲン原子を表し、Pは150ないし8,200の整数である。)

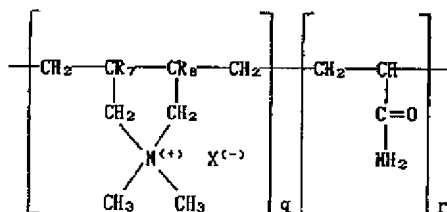
で表されるポリ(ジメチルジアリルアンモニウムハライド)型カチオン性ポリマー、または一般式

10

(F)



もしくは



(式中、R₇及びR₈は水素原子またはメチル基をXはハロゲン原子を表し、q+rは150ないし9000の整数である。)

で表されるジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドの共重合体カチオン性ポリ

11

マー、または第4級窒素含有セルロースエーテル、またはポリエチレングリコール、エビクロルヒドリン、プロピレンアミン及び牛脂脂肪酸より得られるタロイルアミンの縮合生成物、またはビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体カチオン化物等が挙げられる。

一般式(E)で表されるポリ(ジメチルジアリルアンモニウムハライド)型カチオン性高分子のXはハロゲンでクロル、ブロム等であり、このうちクロルのものとしては、マーコート100

(Merquat100)という商品名で米国メルク社(Merck & Co. Inc.)から販売されているものなどを挙げるができる。このマーコート100は、純分約40%の水溶液になっており、淡黄色の粘稠な液体である。

一般式(F)で表されるジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドの共重合体型カチオン性ポリマーのXはハロゲンでクロル、ブロム等であり、また便宜的に一般式(F)で表現しているが、必ずしもブロック型共重合体でなけ

12

13

ればならない訳ではなく、モノマーの配列順序は任意で構わない。これらの例としては、Xがクロルであるマーコート550 (Merquat 550) [米国メルク社 (Merquat & Co., Inc.)]などを挙げる事ができる。このマーコート550は、純分8%の水溶液になっており無色の粘潤な液体である。

ポリエチレングリコール、エピクロルヒドリン、プロピレンアミン及びタロイルアミンもしくは、コイルアミンの縮合生成物の例としては、ポリコートH (Polyquat H) という商品名で、西独ヘンケル社 (Henkel International Co.) から販売されているものなどを挙げる事ができる。このポリコートHは、純分約50%の水溶液になっており淡黄色の粘潤な液体である。

第4級窒素含有セルロースは、ポリマーJR-400 (Polymer JR-400)、ポリマーJR-125 (Polymer JR-125) ポリマーJR-30M (Polymer JR-30M) という商品名で、米国ユニオンカーバイド社 (Union Carbide Corp.) から販売されているものである。ポリマーJRシリーズは白色又は、淡

黄色の粉末である。

ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体カチオン化合物はガフコート755 (Gafquat 755)、ガフコート734 (Gafquat 734) という商品名で米国GAF社 (GAF Corp.) から販売されているものなどである。

ガフコート755は純分約20%の水溶液で淡黄色の粘潤な液体であり、ガフコート734は純分約50%のアルコール溶液で淡黄色の液体である。

上記カチオン性高分子は単独又は、二種以上を混合して配合することができるが、その適正な配合量は、本発明の毛髪化粧料全量中の0.1~15重量%の範囲、好ましくは、0.2~10%である。0.1重量%未満では、本発明の効果が発揮されず、15%を超える配合量では、べたつきが現れ好ましくない。

本発明の毛髪化粧料には上記の必須構成成分に加えて、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲で、油分、水溶性高分子、分子中に2個以上の水酸基を有する多価アルコール等の

14

保湿剤、キレート剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、防腐剤、ビタミン・ホルモン等の薬剤、コラーゲン・ケラチン・エラスチン等の加水分解物、アミノ酸、ペプチド類、天然多糖類、粉末類、香料を配合してもよい。又、溶剤としてエタノールまたは水、エアゾールタイプのヘアスプレー用のプロペラントガスとして種々のハロゲン化炭化水素、LPG、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガス等を配合することもできる。

[発明の効果]

本発明は毛髪に対し、優れた光沢を与え、なめらかな感触を付与し、頭髪の脂じみやきしみがなく、更に髪や手からの水洗いが簡単でかつ適度なセット力を有する毛髪化粧料を提供ものである。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これらによって限定されるものではない。配合量は全て重量%である。尚、効果の判定は、以下の評価法によった。

15

使用性評価方法

女性パネル20名により、試料4gを実際に頭髪に直接塗布し、各自好みのヘアスタイルにセットした後、官能によって評価した。

評価は以下の4段階評価で行なった。

著しく良好であれば○、良好であれば○、

普通であれば△、劣っていれば×と評価した。

実施例1~4、比較例1~6

表-1に示す組成の毛髪化粧料を以下の製法にて調製した。

(製法)

No.3にNo.1, 2, 4, 5, 6, を溶解した後No.7を溶解したNo.8を添加し表-1に示す毛髪化粧料を得た。

なお、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、一般式[A]で示される構造式(R:メチル基, R':水素, p=3)で、ポリオキシアルキレン含有率ならびに、粘度の条件は表-1に示した通りである。

16

17

又、カチオン性高分子は以下の通りである。

(注-1) …ポリマー J R - 400

(米国 Union Carbide 社製)

白~淡黄色粉末

(注-2) …マーコート 100 (米国 Merck 社製)

純分 約40%水溶液

(注-3) …ポリコート H (西独 Henkel 社製)

純分 約50%水溶液

(注-4) …ガフコート 755 (米国 GAF 社製)

純分 約20%水溶液

(以下余白)

1 8

表-1

No	原 料 名	実 施 例				比 較 例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
1	ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン	1.0	2.0	18.0	1.0	0.05	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	一般式	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]	[A]
	ポリオキシエチレン基含有率(%)	50	40	85	70	70	20	95	45	70	70
	粘度(CS/25℃)	1800	150	1000	400	400	400	200	200	5	3500
2	第4級鹽基含有セルロース(注-1)	1.0	—	—	—	2.0	—	—	3.0	—	—
	ジメチルジアリルアンモニウム クロライドのポリマー(注-2)	—	5.0	—	—	—	—	5.0	—	—	—
	ポリエチレングリコール/エピクロ ルヒドリン/プロピレンアミン/ タロイルアミン又はココイル アミンの共重合体(注-3)	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	2.0
	ビニルピロリドン-ジメチルアミノ エチルメタアクリレート 共重合体(注-4)	—	—	—	8.0	—	—	—	—	6.0	—
3	エタノール	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
4	メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
5	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
6	ポリオキシエチレン(15モル付加) オレイルアルコールエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
7	色剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
8	精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
	塗布後 直	ツヤ	セ	ツヤ	セ	×	○	○	○	△	○
	塗布後 6時間後	ツヤ	セ	ツヤ	セ	×	○	×	○	×	○
	なめらかさ	○	○	○	○	×	○	○	△	×	○
	しみ感	○	○	○	○	△	○	○	△	△	○
	べたつき	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×
	手の水洗い	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

表-1からわかるように、本発明の毛髪化粧料においては、カチオン性高分子と特定のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが共存することが必須で、しかもポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが本発明の範囲からはずれる場合、なめらかさ、べたつきのなさ、きしみ感のなさが著しく劣り、ツヤの持続性、セツト力、手からの洗い落としも好ましくないことが明らかである。

実施例5 トリートメントローション

下記処方の毛髪化粧料を調製し、毛髪に直接塗布し、洗い流さずに使用性の評価を行なった。

(1) ポリオキシアルキレン変性

オルガノポリシロキサン

(一般式[A], Rの5%がフェニル基で残りはメチル基, R'は水素, $p=3$, ポリオキシエチレン基含有率50%, ポリオキシプロピレン基含有率20%, 粘度400CS/25℃) 2.0

20

(一般式[B], Rの1%がエチル基で

残りはメチル基, R'はブチル基, $p=3$,

ポリオキシエチレン基含有率45%,

ポリオキシプロピレン基含有率5%,

粘度1000CS/25℃) 10.0

(2) ポリマー J R-400

(Union Carbide Corp.) 1.0

(3) ポリオキシエチレン (80モル付加)

硬化ヒマシ油誘導体 2.0

(4) ポリオキシエチレン (80モル付加)

ステアリルエーテル 0.5

(5) エタノール 20.0

(6) プロピレングリコール 5.0

(7) 香料 適量

(8) 精製水 残余

製法

(5)に(1)、(3)、(4)、(7)を溶解し(8)に(2)、(6)を溶解した後混合し、その原液90部に対し、フロン12を8部、LPG 2部からなる噴射ガス10部を加えスプレー缶に充填した。

22

(2) ガフコート755 (GAF Corp.) 2.0

(3) 1,3-ブチレングリコール 1.0

(4) メチルパラベン 0.1

(5) コラーゲン加水分解物 1.0

(6) ポリオキシエチレン (15モル付加)

オレイルアルコールエーテル 0.5

(7) 香料 適量

(8) エタノール 20.0

(9) 精製水 残余

製法

(8)に(1)、(2)、(4)、(6)、(7)を溶解し、(3)、(5)を溶解した(9)を混合しトリートメントローションを得た。

実施例6 ヘアムース*

下記処方の毛髪化粧料を調製し、充填した。この試料をよく振ってから手にとり、実施例5と同様に評価した。

(1) ポリオキシアルキレン変性

オルガノポリシロキサン

21

実施例7 ヘアクリームオイル

下記処方の毛髪化粧料を調製し、実施例5と同様に評価した。

(1) ポリオキシアルキレン変性

オルガノポリシロキサン

(一般式[C], Rはメチル基, R'の

5%がメチル基で残りは水素, $p=1$,

ポリオキシエチレン基含有率75%,

粘度50CS/25℃) 18.0

(2) ポリコート H (Henkel Corp.) 8.0

(3) ポリオキシエチレン (40モル付加)

硬化ヒマシ油誘導体 2.0

(4) グリセリン 5.0

(5) 2-ヒドロキシ-4-メトキシ

ベンゾフェノン硫酸ソーダ 0.3

(6) ヒドロキシエチルセルロース

(商品名: ナトロゾール 250HH) 2.0

(7) エタノール 30.0

(8) オリゴペプチド 0.5

(9) メチルパラベン 0.1

23

(10) 香料	適量
(11) 精製水	残余
製法	

(4)に(6)を分散溶解し(11)に添加し溶解した後、(7)に(1)、(3)、(9)、(10)を溶解したものを混合し、そのなかへ(2)、(5)、(8)を添加しヘアクリームオイルを得た。

実施例8 セットローション

下記処方の毛髪化粧料を調製し、実施例5と同様に評価した。

(1) ポリオキシアлкレン変性 オルガノポリシロキサン (一般式[D], Rの5%がフェニル基で 残りはメチル基, R'は水素, p=3, ポリオキシエチレン基含有率50%, ポリオキシプロピレン基含有率25%, 粘度2500CS/25℃)	18.0
(2) マーコート100 (Merck Corp.)	6.0
(3) ポリビニールピロリドン/ポリ	

ビニールアセテート ユポリマー	1.5
(4) ポリオキシエチレン(40モル付加)	
硬化ヒマシ油誘導体	2.0
(5) ジプロピレングリコール	5.0
(6) エタノール	30.0
(7) 香料	適量
(8) 精製水	残余

製法

(6)に(1)、(3)、(4)、(7)を溶解し(2)、(5)を溶解した(8)を混合しセットローションを得た。

以上、実施例5～8の毛髪化粧料は安定性に優れ、使用性においても従来のものに比べ、なめらかな感触できしみ感がなくツヤならびにその持続に優れ、かつ良好なセット保持力を有するものであった。

特許出願人 株式会社 資生堂

HAIR COSMETIC

Publication number: JP1180813 (A)

Publication date: 1989-07-18

Inventor(s): UEMURA MASAOKI; CHIBA TSUNEHISA; NANBA TOMIYUKI +

Applicant(s): SHISEIDO CO LTD +

Classification:


- international: **A61K8/00; A61K8/72; A61K8/81; A61K8/89; A61K8/94; A61Q5/00; A61Q5/06; C08L83/12; A61K8/00; A61K8/72; A61Q5/00; A61Q5/06; C08L83/00; (IPC1-7): A61K7/06; A61K7/11**

- European: **A61K8/81R; A61K8/89A; A61Q5/06**

Application number: JP19880004351 19880112

Priority number(s): JP19880004351 19880112

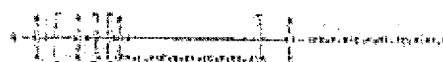
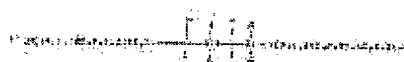
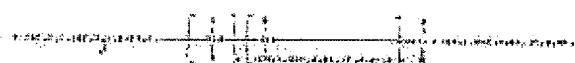
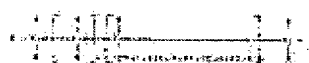
Also published as:

 **JP2554514 (B2)**

Abstract of JP 1180813 (A)

PURPOSE:To obtain a hair cosmetic providing the hair with excellent gloss and smooth touch, having good set retaining power, by blending a hair cosmetic with a polyoxyalkylene modified organopolysiloxane and a cationic high polymer.

CONSTITUTION:A hair cosmetic is blended with (A) 0.1-20wt.%, especially 0.5-10wt.% based on sum of the cosmetic of a compound shown by formula I-formula IV (R is 1-3C alkyl or phenyl; R' is H or 1-6C alkyl; p is 1-5; m is 0-100; n and x are 1-100; t and y are 0-50; m, n, x and y are average numbers and selected in such a way that 40-90wt.% polyoxyalkylene is contained in the molecule and the compound has 10-3,000 centistokes viscosity at 25 deg.C) and (B) 0.1-15wt.%, especially 0.2-10wt.% cationic polymer such as poly (dimethyldiallylammonium halide) type cationic polymer or dimethyldiallylammonium halide-acrylamide type cationic copolymer.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide